

CLIPPEDIMAGE= JP401168856A

PAT-NO: JP401168856A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01168856 A

TITLE: METHOD FOR CASE-HARDENING STEEL

PUBN-DATE: July 4, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SATO, MAMORU

FUJII, KANEYOSHI

KIUCHI, MASATO

WANAKA, HIROKI

KIMURA, TATSUMI

SHIMOMURA, JUNICHI

OHORI, MANABU

UEDA, SHUZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
KAWASAKI STEEL CORP

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP62325945

APPL-DATE: December 23, 1987

INT-CL (IPC): C23C014/06;C23C014/24

US-CL-CURRENT: 427/528

ABSTRACT:

PURPOSE: To form a TiN film having excellent adhesive property and wear resistance by specifying the accelerating voltage for nitrogen ion, current density, Ti vapor-deposition rate, total nitrogen ion input, and Ti vapor-deposition amt. at the time of forming the hard TiN layer on the steel product such as a rolling roll, a bearing, and a metallic mold by ion

implantation and vacuum deposition.

CONSTITUTION: When the rolling roll, bearing, metallic mold, etc., requiring wear resistance is case-hardened, a hard TiN layer is formed on the surface of the steel member to be treated by an ion mixing process wherein ion implantation and vacuum deposition are simultaneously or alternately carried out. The accelerating voltage for nitrogen ion in this case is controlled to  $10 \sim 40 \text{ kV}$ , the current density of nitrogen ion to  $0.5 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$ , the Ti vapor deposition rate to  $>5 \text{ \AA/sec}$ , the total nitrogen input to  $>10^{18} \text{ ion/cm}^2$ , and the Ti vapor-deposition amt. to  $>5 \times 10^{18} \text{ ion/cm}^2$ . A TiN film having excellent adhesive strength and water resistance is formed on the surface of the steel member to be treated.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)7月4日

C 23 C 14/06  
14/248722-4K  
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 鋼材の表面硬化方法

⑯ 特 願 昭62-325945

⑰ 出 願 昭62(1987)12月23日

⑱ 発 明 者 佐 藤 守 兵庫県川西市萩原台西2丁目193番地  
 ⑱ 発 明 者 藤 井 兼 栄 兵庫県川西市向陽台3丁目8番121  
 ⑱ 発 明 者 木 内 正 人 大阪府池田市五月丘3丁目4番13  
 ⑱ 発 明 者 和 中 宏 樹 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内  
 ⑲ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
 ⑲ 復 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名  
 ⑲ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 鋼材の表面硬化方法

2. 特許請求の範囲

1. イオンミキシング処理によりTiN被膜を鋼材の上に形成する際に、

窒素イオン加速電圧を10~40kV、

窒素イオン電流密度を0.5~2.0mA/cm<sup>2</sup>、

Ti蒸着速度を5A/s以上でかつ、

窒素イオン全投入量を10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>以上、Ti全蒸着量を5×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>以上

とすることを特徴とする鋼材の表面硬化方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

耐摩耗性が要求される鋼製の、各種圧延、加工に使用されるロール、その他ローラ、又は軸受その他、金型などの鋼材の表面硬化方法に関し、とくに、密着性の良い高耐摩耗性のTiN被膜を形成するに当り、イオン注入と真空蒸着とを同時又は交互に行うイオンミキシング処理の活用を図った

開発研究の成果を以下に述べる。

たとえば最近の冷間圧延技術の分野では、圧延能率の向上、難圧延材の増加、製品品質の高級化のために、高速圧下圧延や連続圧延を指向している。さらに、ワークロールの小径化が進むにつれて、ワークロールが使用される環境は年々厳しさを増しており、特にロールの摩耗が激しく圧延操業上のネックとなっている。

ワークロールは圧延中、特に通板エッジ部の摩耗が激しいために、通板エッジ部と圧延板に接触しない未通板部との間に大きな粗さの差を生じる。そのため、狭幅から広幅の板へ圧延を移行すると、ワークロールの部分的な粗さの違いが、そのまま圧延板へ転写する問題があるため、一般的には、広幅の板から狭幅の板を圧延するようなスケジュール圧延を行っている。また、狭幅から広幅の板へ圧延を移行する場合には、再研磨を行ったロールに組み替えて圧延を行っているのが現状である。

このようなスケジュール圧延を行っている現状では、いくら圧延能率の向上を計ろうとしても、

おのずと限界がある。

そこで、スケジュール圧延の廃止すなわちスケジュールフリー圧延を行うことが理想的な圧延操業であり、このような圧延方法に対応できるような耐摩耗性の優れたワークロールの研究開発が盛んに行われている。

ここで圧延用ロールそれもとくに冷間圧延ワークロールの動向を代表事例として掲げたが、耐摩耗性の要請は一般用のロールやローラはもちろん軸受や、金型などについても同様である。

(従来の技術)

ロール材質については、特開昭61-21300号公報や特開昭57-47849号公報など数多提案がなされ、なかでもCr, Mo, Vといった炭化物形成元素を多量に添加し、硬質炭化物を組織中に分散させた鍛鋼ロールや、Cr含有量が20%程度の鑄鉄ロールなどの提案がなされているが、いずれも耐摩耗性がなお十分であるとは言えない。

さらに、表面処理ロールとして、硬質Crめっきロールやイオンプレーティング法によるTiN, TiC

などの超硬質被膜を形成させることも、特開昭61-201800号公報、特開昭61-273206号公報にて提案されているが、いずれも耐摩耗性については満足していても、母材と表面処理被膜との密着性が不十分なところに問題がある。

また、特開昭62-180062号公報においては、イオンミキシング法におけるロール表面処理装置が提案され、具体例として、Tiをロールの表面に1~3 $\mu$ m蒸着させ、さらに窒素イオン注入を同時あるいは交互に $10^{17}$ ~ $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>注入することが示されている。しかし、イオンミキシング処理においても、Tiの蒸着量や窒素イオン投入量のみでは、なお密着性の優れた被膜を得ることが困難であることがわかった。

(発明が解決しようとする問題点)

上に述べたような問題点を解決するために、窒素イオンの加速電圧及び電流密度を、Tiの蒸着量、窒素イオン投入量に加えてTiの蒸着速度とともに最適化した条件のもとでイオンミキシングを行い、従来法に比較して密着性と耐摩耗性の優れたTiN

被膜の形成を可能ならしめた、鋼材の表面硬化方法を提供することがこの発明の目的である。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、イオンミキシング処理によりTiN被膜を鋼材の上に形成する際に、

窒素イオン加速電圧を10~40kV、

窒素イオン電流密度を0.5~2.0mA/cm<sup>2</sup>、

Ti蒸着速度を5A/s以上でかつ、

窒素イオン全投入量を $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上、

Ti全蒸着量を $5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上

とすることを特徴とする鋼材の表面硬化方法である。

第1図に、窒素イオン全投入量が $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>~ $10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ、Ti全蒸着量が $5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>~ $5 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup>の範囲となるような条件下でイオンミキシング処理を行った際の、窒素イオン加速電圧が30kVにおける、窒素イオン電流密度及びTi蒸着速度が密着性に及ぼす関係をグラフで示した。

この密着性試験は、二円筒式摩耗試験機を用い、

ヘルツ応力100 kgf/mm<sup>2</sup>、すべり率20%、相手材の硬さHv200、3%鉱油エマルジョン潤滑の条件を課し1万回転後はく離の有無を●印と○印とで区別整理したものである。

窒素イオン電流密度が0.5 mA/cm<sup>2</sup>未満でかつTi蒸着速度が5 A/s未満では密着性が悪いのに反し、この発明に従い窒素イオン電流密度が0.5 mA/cm<sup>2</sup>以上で、さらにTi蒸着速度が5 A/s以上の領域では、優れた密着性を示している。

第2図は、窒素イオン電流密度が0.5~2.0 mA/cm<sup>2</sup>、Ti蒸着速度が5~30 A/sを満足させた条件下でイオンミキシング処理を行った際の、窒素イオン全投入量およびTi全蒸着量と密着性の関係を示すグラフである。

窒素イオン全投入量が $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>未満、またTi全投入量が $5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>未満では●印で示したようにはく離を生じ、密着性が悪い。窒素イオン全投入量が $10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上であり、且つ、Ti全蒸着量が $5 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>以上とすることにより、図に○印で示したように優れた密

着性を示している。

このように、適正な窒素イオン電流密度 ( $0.5 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$ ) とTi蒸着速度 ( $5 \text{ Å/s} \sim 30 \text{ Å/s}$ ) さらには、最終的に注入した窒素イオン全投入量 ( $10 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$ ) とTi全蒸着量のバランスが密着性を大きく左右しているわけである。

なお、イオンミキシング処理の際、加速された窒素イオンによる鋼材上への投入エネルギー密度が  $10 \text{ J/cm}^2$  未満では、密着性の優れたTiN被膜が得られにくく、一方投入エネルギー密度が、 $80 \text{ J/cm}^2$  を越えると、鋼材表面が高温 ( $700^\circ\text{C}$  以上) となってその表面を劣化させるので、投入エネルギー密度は、 $10 \sim 80 \text{ J/cm}^2$  の範囲が好ましい。  
(作 用)

密着性と耐摩耗性の優れたTiN被膜を得るための条件に限定を付した理由について述べる。

窒素イオン電流密度:  $0.5 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$

窒素イオン電流密度が  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  未満では密着性が悪く、 $2.0 \text{ mA/cm}^2$  を越えると鋼材表面が高温となって、その表面を劣化させる。そのため、

は  $10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上、Ti全蒸着量は  $5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上にしなければならない。

なお、窒素イオン全投入量が  $10^{18} \text{ ions/cm}^2$  を越えると処理時間が長くなるため、上限は  $10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以下が好ましい。

Ti全蒸着量の上限についても、経済性の観点から、 $5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$  を越えてもそれに見合った経済効果を期待できないので、 $5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以下が好ましい。

つぎに、鋼材の材質については、耐摩耗性が要求される各種の圧延加工に利用されるロール又はローラーのほか軸受けや金型といった分野に通しているが、これらの分野で利用する際には、耐摩耗性の他に強度・靱性あるいは疲労特性等の優れた鋼が要求される。

そこで、例えば圧延用ロールを対象とした場合には、C:  $0.85 \sim 1.2\%$ 、Si:  $0.1 \sim 1.6\%$ 、Mn:  $0.1 \sim 1.5\%$ 、Ni:  $0.1 \sim 1.0\%$ 、Cr:  $2.0 \sim 12.0\%$ 、Mo:  $0.3 \sim 2.0\%$ 、V:  $0.1 \sim 2.0\%$ 、P:  $0.025\%$  以下、S:  $0.010\%$  以下であり、残

窒素イオン電流密度は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mA/cm}^2$  の範囲とした。

窒素イオン加速電圧:  $10 \sim 40 \text{ kV}$

窒素イオン加速電圧は、窒素イオン電流密度と投入エネルギー密度の制約を考慮して  $10 \sim 40 \text{ kV}$  の範囲としなければならない。

Ti蒸着速度:  $5 \text{ Å/s}$  以上

Ti蒸着速度が  $5 \text{ Å/s}$  未満では、密着性が悪く、しかも処理時間が長くなるため、Ti蒸着速度は  $5 \text{ Å/sec}$  以上を必要とする。

なお、Ti蒸着速度は  $30 \text{ Å/s}$  を越えると窒素イオン電流密度をより高くする必要を生じて、鋼材表面を劣化させるので、 $30 \text{ Å/s}$  以下にすることが望ましい。

窒素イオン全投入量:  $10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上、Ti全蒸着量:  $5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上

窒素イオン全投入量が  $10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上、Ti全蒸着量が  $5 \times 10^{18} \text{ ions/cm}^2$  以上のいずれか又は両者とも満足しない場合には、密着性が悪く、はく離を生じる。そのため、窒素イオン全投入量

部がFeおよび不可避免的不純物よりなる鋼であり、その表面硬さが、ビッカース硬さで  $\text{Hv}500 \sim 900$  の範囲であるものが好ましい。

(実施例)

外径30mm、内径16mm、幅3mmの形状をした鋼材外周面上へ、イオンミキシング処理を行い、実機冷間圧延を想定した摩耗試験を実施した。摩耗試験は、二円筒式摩耗試験機を用いた。鋼材の化学成分を表1に示す。

表2にイオンミキシング処理条件と密着性及び摩耗試験結果を示す。

表1. 鋼材の化学成分  
(wt%)

鋼	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
(A)	0.96	0.66	0.41	0.014	0.006	0.15	5.10	0.32	0.076
(B)	0.86	0.80	0.41	0.012	0.005	0.52	2.90	0.51	0.071

表2. イオンミキシング処理条件と密着性および膜質量

材料の材質	窒素イオン加速電圧 (kV)	窒素イオン電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	Ti蒸着速度 (Å/s)	窒素イオン全投入量 (ions/cm <sup>2</sup> )	Ti全蒸着量 (ions/cm <sup>2</sup> )	密着性	膜質量 (μg)
No.1 (C) Rv 700	30	1.10	19.9	3.1×10 <sup>18</sup>	2.0×10 <sup>18</sup>	密着性	0.1
No.2 (C) Rv 800	30	0.58	9.4	1.2×10 <sup>18</sup>	6.5×10 <sup>18</sup>	密着性	0.3
No.3 (C) Rv 700	30	0.58	12.6	1.7×10 <sup>18</sup>	1.3×10 <sup>18</sup>	密着性	0.2
No.4 (C) Rv 800	35	1.10	17.0	2.1×10 <sup>18</sup>	1.3×10 <sup>18</sup>	密着性	0.2
No.5 (C) Rv 800	20	0.81	7.9	2.9×10 <sup>18</sup>	7.1×10 <sup>18</sup>	密着性	0.1
No.6 (C) Rv 700	30	0.37	5.8	1.0×10 <sup>18</sup>	1.1×10 <sup>18</sup>	密着性	比較
No.7 (C) Rv 800	30	0.81	3.6	6.2×10 <sup>17</sup>	1.9×10 <sup>18</sup>	密着性	比較
No.8 (C) Rv 800	30	0.58	9.5	1.2×10 <sup>18</sup>	4.6×10 <sup>18</sup>	密着性	比較

10~40 0.5~2.0 5~30 10<sup>18</sup>~(10<sup>19</sup>) 5×10<sup>18</sup>~5×10<sup>19</sup>

\*密着性: 1万回転後のはく離の有無

\*膜質量: 300万回転後の膜質量 (mg)

なお、この発明とは条件を異に得られたイオンミキシング処理によるTiN被膜は、1万回転後、はく離を生じたため1mg以上の重量減少を示した。(発明の効果)

この発明は、イオン注入と真空蒸着とを同時又は交互に行うイオンミキシング処理により、鋼母材と被膜との間にFe, Ti, Nを含む混合層を有し、且つ、混合層の上へTiN被膜を形成する被膜形成方法において、窒素イオン加速電圧を10~40 kV、窒素イオン電流密度を0.5~2.0 mA/cm<sup>2</sup>、Ti蒸着速度を5 Å/sec以上であり、且つ、窒素イオン全投入量を10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>以上、Ti全蒸着量を5×10<sup>18</sup> ions/cm<sup>2</sup>以上を特徴とする被膜形成方法であり、圧延用のロールやローラー、さらには軸受け・金型といった耐摩耗性が要求される部材・工具への適用により、優れた性能を発揮し、その効果は大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、窒素イオン電流密度およびTi蒸着速度と密着性の関係を示すグラフ、

イオンミキシング処理は、10<sup>-4</sup>~10<sup>-6</sup> torrの減圧で行い、イオンミキシング処理前に鋼材表面のクリーニングを目的として、プレスバック処理を実施した。

密着性および摩耗試験は、ヘルツ応力100 kgf/mm<sup>2</sup>、すべり率20%、相手材の硬さHv200、3%鉱油エマルジョン潤滑の条件で行った。密着性は、1万回転後のはく離の有無により、耐摩耗性は300万回転後の摩耗量により評価した。

この発明で規定した条件の範囲外で得られたイオンミキシング処理によるTiN被膜は、1万回転後、はく離を生じ、密着性が悪い。これに反しこの発明の方法で得られたイオンミキシング処理によるTiN被膜は1万回転後、はく離を生ずることなく、優れた密着性を具備している。

第3図に摩耗試験結果を示す。

この発明に従うイオンミキシング処理によるTiN被膜は、300万回転後の摩耗量が0.5 mg以下であり、未処理の場合と比較しておよそ1/10となり、優れた耐摩耗性を有していることがわかる。

第2図は、窒素イオン全投入量およびTi全蒸着量と密着性の関係を示すグラフ、

第3図は、摩耗試験結果を示すグラフである。

特許出願人 工業技術院長

指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長  
速水 諒 三

復代理人弁理士 杉 村 暁 秀

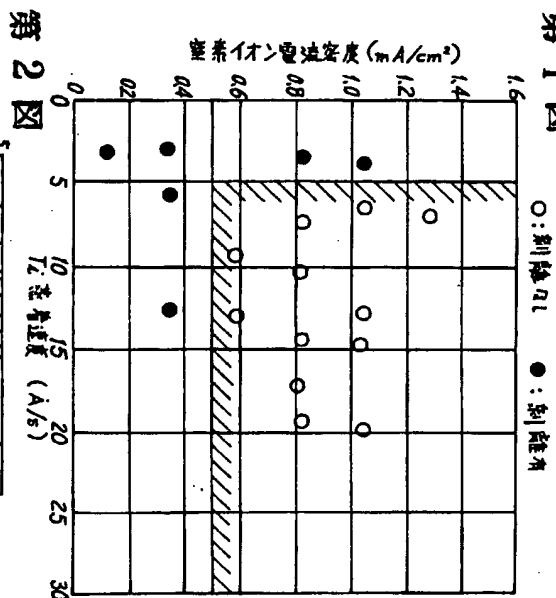
復代理人弁理士 杉 村 興 作

特許出願人 川崎製鉄株式会社

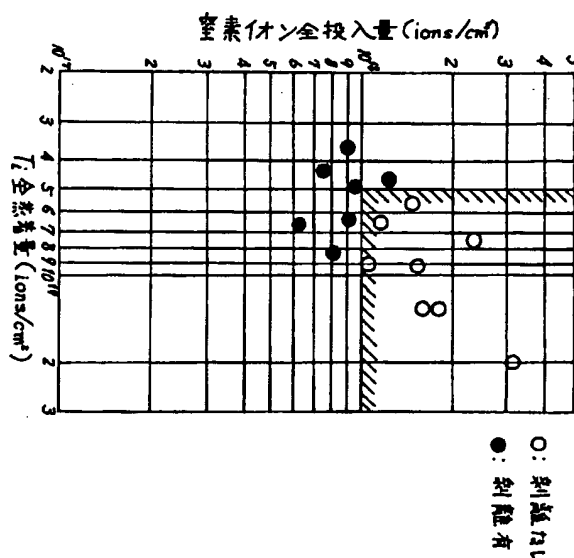
代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁 理 士 杉 村 興 作

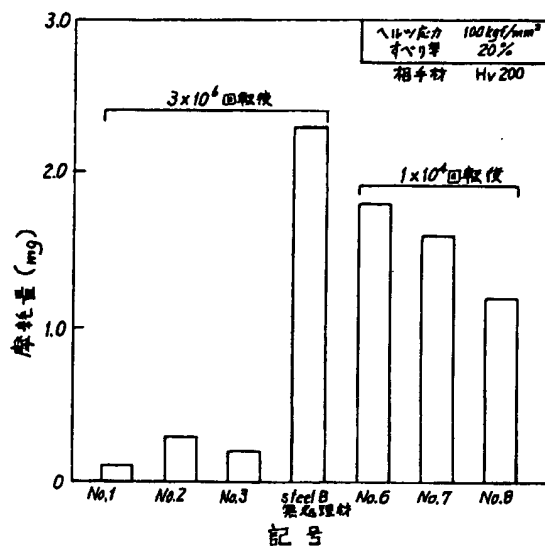
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

⑫発明者	木村	達巳	千葉県千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑬発明者	下村	順一	千葉県千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑭発明者	大堀	学	千葉県千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑮発明者	上田	修三	千葉県千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内